Ueber die Einwirkung von unterchloriger Säure auf Benzoësäure und Monochlorbenzoësäure.

University of Toronto Library

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

philosophischen Fakultät der Albertus-Universität

zu Königsberg i. Pr.

vorgelegt und nebst den beigefügten Thesen

am

Montag den 30. Mai 1904, mittags 12 Uhr,

öffentlich verteidigt

von

Leo Kob.

Opponenten:

Herr **Walter Bergau**,
Herr **Walter Möhrs.**

Königsberg i. Pr.
Druck von Hugo Jaeger, Köttelstrasse 19.
1904.

Meinem Freunde **Ernst Meckbach.**

Einleitung.

Wenn in ein monosubstituiertes Benzol ein zweiter Substituent eintritt, so bildet sich als Hauptprodukt stets das eine der drei Isomeren, die hierbei entstehen können. Frühzeitig ist erkannt worden, dass gewöhnlich nicht ein Isomeres ausschliesslich, sondern auch noch ein zweites und oft sogar auch das dritte entsteht (so z. B. bei der Nitrierung der Benzoësäure)[1]), und dass es zuweilen von den Versuchsbedingungen abhängt, welche Stellung der zweite Substituent vorzugsweise einnimmt. So besteht z. B. das Hauptprodukt der Nitrierung von Toluol,[2]) je nach der Temperatur während der Reaktion, entweder aus Ortho- oder aus Paranitrotoluol. Dagegen sollen, wenn Halogene auf Benzoësäure einwirken, von den Monohalogenbenzoësäuren immer nur die Metaverbindungen enstehen.

Für die Chlorierung der Benzoësäure ist diese Regel von Beilstein[3]) hervorgehoben worden, und erst in neuerer Zeit hat Scheinberg[4]) nachgewiesen, dass sie in diesem Falle nicht genügt.

Beilstein chlorierte Benzoësäure durch Erhitzen mit Antimonpentachlorid, durch Behandeln mit Kaliumchlorat und Salzsäure, sowie durch Kochen mit Chlorkalklösung; er behauptet, jedesmal nur Metachlorbenzoë-

1) Windnmann, Ann. (1878) Bd. 193, S. 202.
2) A. Pictet, Berichte (1893) Bd. 26, Ref. S. 362.
3) Inaugural-Dissertation, Königsberg 1901.
4) Ann. (1865) 133, S. 239.

säure erhalten zu haben. Doch lassen seine Angaben nicht erkennen, ob er die Reaktionsprodukte auch mit der erforderlichen Gründlichkeit untersucht hat. Da heisst es zum Beispiel: „Das Produkt (der Einwirkung von Kaliumchlorat und Salzsäure) wurde zunächst aus Wasser wiederholt umkrystallisiert, dann an Kalk gebunden, das Kalksalz durch häufiges Umkrystallisieren gereinigt und daraus die freie Säure abgeschieden. Bei den verschiedenen Prüfungen ergab sich der Schmelzpunkt zu 100°, 115, 125, 130, 136, 140, 147, 149, 151, 152,5°". Damit wäre der Schmelzpunkt der Metasäure glücklich erreicht; alle niedriger schmelzenden Produkte wurden offenbar nur für unreine Metachlorbenzoësäure angesehen. Aber von einer Untersuchung der in den Krystallisationslaugen gebliebenen Säuren und Salze wird nichts erwähnt. Es fehlt also ein sicherer Beweis dafür, dass nur m-Chlorbenzoësäure, und keines der anderen beiden Isomeren entstanden war. Die Beschreibung des Versuches mit Chlorkalklösung lautet folgendermassen: „Stenhause beobachtete, dass beim Kochen der Benzoësäure mit Chlorkalklösung ein Gemisch von Mono-, Bi- und Trichlorbenzoësäuren entstehe. Wir haben dieses bestätigt gefunden. Handelt es sich dabei nur um die Darstellung von Monochlorbenzoësäure, so darf man die Einwirkung nicht allzu lange andauern lassen. Man fällt die filtrierte Lösung mit Salzsäure und reinigt die ausfallende Säure von der beigemengten Dichlorbenzoësäure durch Binden an Kalk und wiederholtes Umkrystallisieren der Kalksalze. — Die schliesslich abgeschiedene völlig reine Säure ist normale Chlorbenzoësäure vom Schmelzpunkt 153°. Diese Methode eignet sich wenig zur Darstellung von Chlorbenzoësäure." Mit diesen wenigen Worten wird der ganze Versuch erledigt; von einer genauen Untersuchung ist also auch hier nicht die Rede, sondern nur

hervorgehoben, dass schliesslich m-Chlorbenzoësäure erhalten wurde. Es hätte demnach jeder bei kritischer Betrachtung der Beilsteinschen Angaben eigentlich auf die Vermutung kommen müssen, Beilstein habe vielleicht auch die beiden andern isomeren Monochlorbenzoësäuren erhalten, diese jedoch übersehen. Doch scheint niemand ein derartiges Bedenken gehegt und die Versuche in exakter Weise wiederholt zu haben. So konnte es dazu kommen, dass die von Beilstein am Schlusse seiner Abhandlung ausgesprochene Regel, nach welcher bei der Chlorierung von Benzoësäure nur m-Chlorbenzoësäure entstehen sollte, in vielen Lehrbüchern der organischen Chemie Aufnahme fand.[1])

Auf Anregung von Herrn Geheimrat Professor Dr. Lossen hat Scheinberg die alten Beilsteinschen Versuche wieder aufgegriffen und einer genauen Nachprüfung unterzogen. Hierbei ergab sich folgendes: Die Stellung, in welche das Chloratom zur Carboxylgruppe tritt, hängt von den Bedingungen ab, worunter die Chlorierung erfolgt. Nur wenn man auf freie Benzoësäure Chlor einwirken lässt, entsteht vorwiegend m-Chlorbenzoësäure; ist dagegen die Säure an Natrium oder Kalcium gebunden, so bildet Orthochlorbenzoësäure das Hauptprodukt. Scheinberg brachte molekulare Mengen von benzoësaurem Natrium, Natriumhydroxyd und Chlor in wässriger Lösung zusammen:

$$C_6H_5COONa + NaOH + Cl_2 =$$
$$C_6H_4ClCOONa + NaCl + H_2O$$

Von der dabei erhaltenen Chlorbenzoësäure waren etwa 60 % Ortho-, 25—30 % Para- und nur 10—15 % Metasäure, während ca. 25—30 % der angewendeten Benzoësäure unverändert blieben, weil ein Teil des

1) Vgl. z. B. Richter-Anschütz, achte Aufl., Bd. 2, S. 58 und 208; Hollemann, Lehrb. d. organ. Chemie, zweite Aufl., S. 375 und 395.

Chlors durch Bildung von Chlorat der substituierenden Wirkung entzogen wurde;

$$3\,Cl_2 + 6\,Na\,OH = 5\,Na\,Cl + Na\,Cl\,O_3 + 3\,H_2\,O.$$

Scheinberg führte diese Versuche in der Weise aus, dass er eine wässrige Lösung, die ein Aequivalent Benzoësäure und zwei Aequivalente Natriumhydroxyd enthielt, mit der erforderlichen Menge Chlorwasser versetzte und dieses Gemisch entweder bei gewöhnlicher Zimmertemperatur stehen liess oder auf 40° erwärmte; im ersten Falle dauerte die Reaktion 10—14 Tage, im zweiten 10—24 Stunden. Höhere Temperaturen als 40° mussten vermieden werden, da sonst leicht Polychlorbenzoësäuren entstanden. Zur Trennung der drei Monochlorbenzoësäuren von einander und von der unveränderten Benzoësäure benutzte Scheinberg den Umstand, dass diese vier Säuren von verschiedener Stärke und in Wasser verschieden leicht löslich sind; er fällte sie also allmählich aus der Lösung ihrer Natriumsalze. Bei jedem seiner Versuche war die Hauptmenge der Parasäure bereits von selbst während der Reaktion ausgefallen.

Ausser diesen Chlorierungsversuchen mit Natriumhypochlorit hat Scheinberg auch einen solchen mit Chlorkalklösung angestellt, bei dem er jedoch nur die Orthosäure isolierte. Auf Vorschlag von Herrn Geheimrat Professor Dr. Lossen habe ich nun die Chlorierung der Benzoësäure mit Chlorkalklösung zu einer möglichst einfachen Methode zur Darstellung von Chlorbenzoësäure auszuarbeiten gesucht und mich bemüht, sowohl die Bedingungen festzustellen, unter denen die besten Ausbeuten erhalten werden, als auch ein bequemes Verfahren zur Isolierung der drei isomeren Säuren zu finden.

Versuche mit molekularen Mengen Chlor- und Benzoësäure.

Durch die folgenden Versuche sind die Resultate der Scheinberg'schen Arbeit im wesentlichen bestätigt worden. Nur habe ich noch weniger Metachlorbenzoësäure erhalten als er.

In konzentrierter Chlorkalklösung, die 20—30 g wirksames Chlor im Liter enthält, löst sich Benzoësäure leicht auf, in verdünnter erst nach längerem Schütteln. Hierbei werden sich nun wahrscheinlich folgende Umsetzungen nebeneinander abspielen: Die Benzoësäure macht aus dem Hypochlorit unterchlorige Säure frei:

$$Ca(OCl)_2 + 2C_6H_5CO_2H = Ca(C_6H_5CO_2)_2 + 2HClO$$

Nach dem Teilungsgesetze wird sie aber auch eine gewisse Menge Salzsäure in Freiheit setzen:

$$Ca\,Cl_2 + 2C_6H_5\,COOH = 2HCl + (C_6H_5COO)_2\,Ca.$$

Die unterchlorige Säure kann auf folgende Weise auf Benzoësäure oder ein Salz derselben einwirken:

$$C_6\,H_5\,COOH + HClO = C_6\,H_4\,Cl\,COOH + H_2O$$

Sie wird sich aber auch zum Teil zersetzen:

$$2HClO = 2HCl + O_2$$

$$3HClO = 2HCl + HCl\,O_3$$

Damit ist die Möglichkeit gegeben, dass sich aus der Chlorwasserstoffsäure und der unterchlorigen Säure Chlor entwickelt; andererseits können Salzsäure und Chlorsäure äquivalente Mengen Chlorbenzoësäure aus ihren Kalksalzen in Freiheit setzen. Die Einwirkung wird also wahrscheinlich nicht sehr glatt verlaufen.

1. Versuch.

186 g Benzoësäure wurden in sechs Liter Wasser von 60° gelöst, dazu drei Liter Chlorkalklösung, die 97,7 g wirksames Chlor enthielten, gegeben, und die ganze Flüssigkeitsmenge darauf 19 Stunden auf 45° erwärmt. Alsdann schied eine Probe der schwachsauren Lösung aus Jodkaliumlösung kein Jod mehr ab.

Der im Laufe der Reaktion ausgefallene Niederschlag wurde nun abfiltriert; er wog lufttrocken 43 g A.

Das Filtrat lieferte, auf 0° abgekühlt, eine zweite Ausscheidung von 9 g B.

Filtrat nebst Waschwasser, im ganzen 9340 g, wurden mit etwas gebranntem Marmor neutralisiert und auf 3400 g eingeengt. Die nach dem Erkalten ausgeschiedene Salzmenge wog lufttrocken 43 g C.

Beim weiteren Einengen der Lösung krystallisierten

aus 2000 g Lösung 46 g Salz . . . D
„ 1300 g „ 39 g „ . . . E
„ 830 g „ 16,5 g „ . . . F
„ 500 g „ 8,0 g „ . . . G

Das Filtrat wurde auf 100 ccm verdünnt, auf 90° erwärmt und 50 ccm Salzsäure (20%) zugesetzt. Die nach dem Erkalten abfiltrierte Säure wog 15 g; der Schmelzpunkt war 137°. 0,231 g verbrauchten, mit chlorfreiem Natriumhydroxyd verschmolzen, 14,77 ccm zehntel-normaler Silbernitratlösung. Daraus ergab sich für die Säure 22,4% Chlor; sie war mithin durch ihren Chlorgehalt und ihren Schmelzpunkt, der nach einmaligem Umkrystallisieren bei 140° konstant blieb, als Orthochlorbenzoësäure gekennzeichnet.

Die Analysen von A und B ergaben folgende Resultate:

A) 0,318 g verbrauchten 14,70 ccm $^1/_{10}$ N. Silbernitratlösung
B) 0,456 g „ 3,26 ccm $^1/_{10}$ „

Demnach hatte A einen Chlorgehalt von 16,2, B einen solchen von 2,5 %; es konnte also in B nur eine sehr geringe Menge, in A dagegen 31 g Chlorbenzoësäure enthalten sein, und zwar, wie sich auf Grund der Scheinbergschen Versuche vermuten liess, hauptsächlich Parasäure. Diese musste sich jedenfalls auch allein durch ihre Schwerlöslichkeit von der unveränderten Benzoësäure trennen lassen.

Die ganze Menge A wurde also mit $3^1/_2$ l Wasser auf 100° erwärmt; dabei blieb ein Teil **a** ungelöst und wurde heiss filtriert; ein anderer Teil **b** krystallisierte nach dem Erkalten im Filtrat aus, ein dritter **c** blieb in Lösung.

a) 18 g. Dieselben hatten den vollen Chlorgehalt der Chlorbenzoësäure, allein der Schmelzpunkt schwankte noch von 170—182°; sie wurden daher nochmals mit $2^1/_2$ l Wasser auf 100° erhitzt. Dabei blieben ungelöst 11,3 g $\mathbf{a_1}$ mit dem Schmelzpunkt 236°, also reine Parasäure. Im Filtrat krystallisierten nach dem Erkalten 4,2 g Säure aus $\mathbf{a_2}$, deren Schmelzpunkt bei 230° lag, die also auch als reine Parasäure angesehen werden konnten. Die Lösung wurde neutralisiert, auf 200 ccm eingeengt und ausgefällt; dadurch erhielt ich 2,6 g mit dem Schmelzpunkt 140—160° $\mathbf{a_3}$; dieselben wurden mit **b** vereinigt.

b) 12,7 g mit 18,3 % Chlor [mit $\mathbf{a_3}$) 15,3 g]. Diese Menge wurde in $1^1/_2$ l Wasser auf 100° erwärmt. Heiss abfiltriert: 5,8 g Schmp. 200°, 22 % Chlor $\mathbf{b_1}$. Kalt auskrystallisiert: 7 g, 21,3 % Chlor $\mathbf{b_2}$. Aus dem Filtrat 2,4 g ausgeäthert $\mathbf{b_3}$.

Aus b_1 erhielt ich nach einmaligem Umkrystallisiren aus $1^1/_2$ l Wasser 5,1 g reine Parasäure (Schmp. 236°), b_2 wurde zur vollständigen Entfernung der unveränderten Benzoësäure mit 100 ccm heissem Wasser ausgewaschen und dadurch noch 6,4 g Säure mit 22 % Chlor, aber noch inkonstantem Schmp. erhalten. Diese Menge erwärmte ich nun in 1200 ccm Wasser auf 100°; dabei blieben ungelöst 1,1 g mit dem Schmp. 232°, also Parasäure. Kalt abfiltriert wurden dann 4,3 g mit der Schmelztemperatur 140—160°, und aus der Lösung noch 0,5 g (Schmp. 146°) ausgeäthert; beide Mengen vereinigte ich und krystallisierte sie aus 1 l Wasser um. Dadurch

erhielt ich 4,1 g mit dem Schmp. 150°, mithin Metasäure **b_3** wurde mit **c** vereinigt.

c) Das Filtrat von **b** wurde auf 0° abgekühlt und dadurch ein Teil der in Lösung gebliebenen Säure zur Ausscheidung gebracht; es waren 3,8 g, die ich mit **b_3** vereinigte und in 500 ccm Wasser auf 100° erwärmte. Die heiss abfiltrierte Menge betrug 1.9 g, enthielt 22 % Chlor und hatte einen Schmelzpunkt von 149°, war also offenbar m-Chlorbenzoësäure.

Es waren also von den 31 g Chlorbenzoësäure 21,7 g isoliert, die durch ihren Schmelzpunkt als Parasäure genügend gekennzeichnet zu sein schienen.

Ausscheidung B lieferte nach mehrfacher Behandlung mit heissem Wasser nur 0,6 g Chlorbenzoësäure.

Die nun folgenden Ausscheidungen C bis (F + G) wurden einzeln fraktioniert krystallisiert.

C) 42 g Kalksalz.

Tabelle der Fraktionen.

Volum der Lösung	Krystallisation	Freie Säure	Chlorgehalt	Schmelzpunkt
1. 950 ccm	1,9 g			
2. 820 „	2.5 „	4,5 g	22,3 %	170—180°
3. 750 „	2,0 „			
4. 660 „	3,1 „	2,0 „	26,1 „	145—153°
5. 600 „	2,9 „	7,0 „	19,8 „	
6. 430 „	7,5 „			
7. 370 „	2,1 „	2,5 „	18,2 „	
8. 340 „	1,5 „			
9. 250 „	5,0 „	3,1 „	6,9 „	
10. 170 „	8,8 „	5,9 „	1.2 „	

Aus dem Filtrat wurden dann 4,9 Benzoësäure gefällt.

Die Säuren aus den ersten drei Fraktionen wurden aus $1^1/_2$ l Wasser umkrystallisiert; dadurch erhielt ich 4,1 g reine Parasäure.

4. Konnte nach ihrem Schmelzpunkt zu urteilen Metasäure sein.

5. bis 6., zusammen 8,9 g, wurden zur Entfernung der Benzoësäure in $^3/_4$ l Wasser auf 100° erwärmt, dabei blieben ungelöst 3,6 g mit 22 % Chlor und einer Schmelztemperatur von 150—170°. . . a.

Im Filtrat krystallisierten nach dem Erkalten 4,2 g mit 20,8 % Cl aus. . . . . b.

Die Mengen a und b wurden vereinigt; aus ihnen erhielt ich durch Behandeln mit heissem Wasser noch 1,8 g Para- und 4 g Metasäure (Schmelzpunkt 150 bis 152°).

D) 46 g Kalksalz.

Fraktionen:

Lösung	Krystallisiert	Freie Säure	Cl-Gehalt
1. 820 ccm	3,6 g	2,4 g	10,2 %
2. 760 „	2,8 „	3,3 „	1,3 „
3. 730 „	2,0 „		
4. 650 „	3,9 „	2,7 „	0,0 „
5.-7. zus.	15 „	10,6 „	0,0 „
8. 140 „	6,1 „	4,1 „	0,9 „
9. 105 „	2,6 „	1,8 „	3,7 „
10 90 „	1,8 „	1,3 „	7,9 „
11. 72 „	2,2 „	1,6 „	13,3 „
12. 50 „	1,4 „	0,9 „	16,1 „

Das Filtrat der letzten Krystallisation wurde auf 400 ccm verdünnt und mit Salzsäure gefällt; dadurch erhielt ich 2,8 g Säure mit 22 % Chlor und dem Schmelzpunkt 135°; derselbe stieg nach einmaligem Umkrystallisieren auf 140° und blieb dann konstant; es war also reine o-Chlorbenzoësäure.

E) 39 g Kalksalz

Lösung	Krystallisiert	Freie Säure	Cl Gehalt
1. 510 ccm	8,9 g	6,5 g	0,0 %
2. 440 „	3,1 „	2,7 „	0,5 „
3. 390 „	1,8 „	1,2 „	0,7 „
4. 350 „	1,6 „		
5. 320 „	2,0 „	2,1 „	2,8 „
6. 190 „	5,7 „	3,8 „	8,7 „
7. 150 „	1,9 „	1,2 „	10,3 „
8. 100 „	2,3 „	1,4 „	15,9 „
9. 80 „	1,6 „	1,3 „	19,2 „
10. 70 „	1,0 „	0,7 „	22,3 „

Das Filtrat wurde auf 500 ccm verdünnt, mit Salzsäure ausgefüllt und die Säure mit Aether vollständig extrahiert; es waren 9 g. 0,412 g verbrauchten bei der Analyse 26,37 ccm $^1/_{10}$ N Silbernitratlösung; der Chlorgehalt betrug demnach 22,4 %. Da der Schmelzpunkt bei 136° lag, so war es offenbar o-Chlorbenzoësäure.

Die Säuren aus Fraktionen 6—10 wurden susammen mit Natronhydrat neutralisiert und die Lösung partiell gefällt.

1. Fällung ergab 1,8 g Säure mit 2,5 % Chlor
2. „ „ 1,2 „ „ „ } 6,2 „ „
3. „ „ 1,9 „ „ „ }
4. „ „ 0,6 „ „ „ 17,0 „ „
5. „ „ 3,3 „ „ „ 19,1 „ „

Aus 4. und 5. erhielt ich durch Umkrystallisieren noch 2,5 g, im ganzen also aus E 12,5 g o-Chlorbenzoësäure.

F + G 25 g Kalksalz.

Tabelle der Fraktionen.

Lösung	Krystallisiert	Freie Säure	Cl-Gehalt
1. 220 ccm	2,0 g	1,2 g	2,7 %
2. 170 „	1,4 „	0,9 „	8,0 „
3. 150 „	1,0 „	1,8 „	15,4 „
4. 130 „	1,5 „		
5. 110 „	2,3 „	1,7 „	20,8 „

Die durch vollsändige Fällung des Filtrats erhaltene Säure wurde mit aus der Fraktion 3. bis 5. vereinigt und aus $1^1/_2$ l Wasser umkrystallisiert. Dadurch erhielt ich 17,2 g Säure mit dem Schmelzpunkt 140°. 0,395 g verbrauchten 25,3 ccm $^1/_{10}$ N. Silbernitrat-Lösung. Daraus ergab sich der Chlorgehalt zu 22,4 %. Demnach bestand diese Menge aus reiner o-Chlorbenzoësäure.

Die Gesamtausbeuten an den 3 isomeren Chlorbenzoësäuren betrugen also

an Orthosäure 44,7 g O.
an Metasäure 10,6 g M.
an Parasäure 27,6 g P.

zusammen 82,9 g

Die Mengen O. und P. waren durch ihre Schmelztemperaturen (O 137—140°, P 230—236°), sowie durch

die auffallende Verschiedenheit ihrer Löslichkeit im Wasser als Ortho- und Parasäure bereits hinlänglich gekennzeichnet. M war durch Vereinigung aller derjenigen Mengen entstanden, die als m-Chlorbenzoësäure gelten konnten, da ihre Löslichkeit auch sehr gering, jedoch grösser als die der Parasäure war, und ihr Schmelzpunkt bis 150° lag. Es wäre indes auch möglich gewesen, dass wenigstens ein Teil von M. nur aus unreiner Parasäure hätte bestehen können.

Ich krystallisierte deshalb die Menge M. aus $3^1/_2$ l Wasser um, und erhielt 9,9 g Säure mit dem constanten Schmelzpunkt 154°, also vollkommen reine Metasäure.

Ich habe mich bei diesem Versuch nicht weiter bemüht, auch noch die ganze Menge der unveränderten Benzoësäure zu isolieren: dieselbe müsste jedoch, da zur Bildung von 83 g Chlorbenzoësäure 65 g Benzoësäure erforderlich sind, 103 g = 61,3 % der angewendeten Menge sein. Die Ursache dieser schlechten Ausbeute an Chlorbenzoësäure lag, wie ein Vergleich mit den nächsten Versuchen zeigen wird, in der zu grossen Konzentration der Lösung und in der zu hohen Temperatur während der Reaktion. Immerhin hatte dieser Versuch ergeben, dass die Parasäure sich allein durch ihre Schwerlöslichkeit in Wasser isolieren lässt, und dass man die drei andern Säuren durch fraktionierte Krystallisation ihrer Kalksalze auch ohne partielle Fällung bis zu einem gewissen Grade von einander trennen kann.

II. Versuch.

100 g Benzoësäure wurden in 12 l Chlorkalklösung, die 58,2 g wirksames Chlor enthielten, auf nur 30—35° erwärmt. Die Lösung war also weniger konzentriert und die Temperatur wurde niedriger gehalten als beim ersten Versuch; infolge dessen dauerte die Reaktion etwas länger und erst nach 48 Stunden konnten keine unterchlorige Säure mehr nachgewiesen werden.

Hierbei schieden sich 28,5 g freier Säure aus. 0,342 g verbrauchten 20,08 $^1/_{10}$ N. Silbernitratlösung. Der Chlorgehalt betrug also 21,7 %. Der Schmelzpunkt lag zwischen 150 und 170°.

Diese Säure wurde nun in $2^1/_2$ l Wasser auf 100° erwärmt. Dabei blieben ungelöst 17 g reine Parasäure. Aus dem Filtrat waren nach dem Erkalten 7,8 g mit dem Schmelzpunkt 185° auskrystallisiert. Durch mehrfaches Auswaschen derselben mit heissem Wasser erhielt ich noch 6,8, im ganzen also aus dieser Ausscheidung 23,8 g p-Chlorbenzoësäure.

Filtrat und Waschwasser, die zusammen noch etwa 4 g Säure in Lösung enthalten mussten, wurden neutralisiert, eingeengt und der Hauptmenge zugegeben. Die Lösung wurde nun ganz allmählich eingeengt und dadurch das Reaktionsprodukt in 28 Fraktionen zerlegt, bis schliesslich reiner o-chlorbenzoësaurer Kalk auskrystallisierte.

Volum der Lösung	Ausscheidung	Freie Säure	Cl-gehalt
1. 4100 ccm	16 g	11,2 g	20,3 %
2. 3900 „	2,4 „	1,7 „	18,9 „
3 3500 „	4,9 „	4,0 „	15,8 „
4 3380 „	1,3 „		
5. 3290 „	1,1 „	3,1 „	4,5 „
6 3050 „	1,7 „		
7. 2810 „	2,0 „		
8 2700 „	1,2 „	4,3 „	1,9 „
9 2630 „	0,9 „		
10. 2400 „	1,5 „		
11. 2220 „	1,8 „	3,0 „	0,0 „
12. 1800 „	2,7 „		
13 1690 „	0,9 „	1,8 „	0,0 „
14. 1320 „	2,0 „		
15. 1200 „	2,7 „	2,0 „	—
16. 1090 „	3,6 „	2,5 „	—
17. 950 „	5,5 „	3,6 „	—
18. 890 „	3,4 „	2,4 „	1,8 „
19. 760 „	7,2 „	4,8 „	3,8 „
20. 710 „	5,1 „	3,0 „	3,7 „
21. 670 „	5,0 „	3,0 „	4,9 „
22. 550 „	12,9 „	8,2 „	9,6 „
23. 520 „	4,1 „	2,9 „	10,2 „
24. 500 „	3,6 „	2,5 „	13,8 „
25 380 „	10,7 „	7,0 „	15,5 „
26 340 „	3,0 „	2,1 „	18,9 „
27. 320 „	2,8 „	1,7 „	21,5 „
28. 295 „	1,3 „	0,8 „	22,4 „

Aus dem auf 500 ccm verdünnten Filtrat wurden dann 26 g Säure gefällt, deren Schmelzpunkt bei 136° lag. 0,515 g verbrauchten 33,07 ccm $^1/_{10}$ N.

Silbernitratlösung. Der Chlorgehalt ergab sich daraus zu 22,47 %; die Säure war also reine o-Chlorbenzoësäure.

Die Säuren aus Fraktion 18—28, zusammen 35 g, wurden vereinigt, mit Natronlauge neutralisiert und partiell gefällt:

Die 1. Fällung mit 5 ccm Salzsäure lieferte 2,6 g Benzoësäure.

Die 2. Fällung	mit	5	ccm	Salzsäure	2,4	g	mit	2,2	%	Cl.
„ 3.	„	„	5	„	„	2,3	„	„	1,6	„ „
„ 4.	„	„	5	„	„	2,9	„	„	2,2	„ „
„ 5.	„	„	8	„	„	3,8	„	„	3,5	„ „
„ 6.	„	„	10	„	„	4,7	„	„	5,1	„ „
„ 7.	„	„	30	„	„	15,9	„	„	20,2	„ „

Das Produkt der letzten Fällung wurde aus 3 l. Wasser umkrystallisiert. Dadurch erhielt ich 10,6 g reine Orthosäure. Die Mutterlauge wurde mit Natriumhydroxyd neutralisiert, mit der Lösung der 5. und 6. Fällung in Natronlauge vereinigt, eingeengt, und wieder partiell gefällt. Aus der letzten von diesen Fällungen konnte durch Umkrystallisieren noch 1,1 g Orthosäure gewonnen werden.

Die Säuren aus Fraktion 1—10, im ganzen 23 g, wurden gleichfalls vereinigt und mit 2½ l. Wasser auf 100° erwärmt. Dabei blieben ungelöst 7,4 g mit 22 % Chlor **a**; kalt abfiltriert wurden 12,2 g Säure mit einem Chlorgehalt von 14,3 % **b**. Nach dem Neutralisieren und Einengen der Lösung liessen sich noch 3,4 reine Benzoësäure fällen.

Der Schmelzpunkt von **a** schwankte von 140—160°; diese Menge wurde also nochmals in 1½ l Wasser auf 100° erwärmt, dabei blieben ungelöst 1,3 g. (Schmelzpunkt zwischen 180 und 190°.) Kalt abfiltriert wurden alsdann 5 g Säure, deren Schmelzpunkt 152° und deren Chlorgehalt 22,3 % betrug. Aus **b** erhielt ich durch

Umkrystallisieren aus $3^1/_2$ l Wasser 4,2 g Chlorbenzoësäure mit dem Schmelzpunkt 150°. Diese beiden bei 150 und 152° schmelzenden Mengen wurden vereinigt und nochmals umkrystallisiert, wodurch ihr Schmelzpunkt auf 154° stieg und dann konstant blieb; sie bestanden also aus Metachlorbenzoësäure.

Aus Fraktion 10—17 waren 12,9 g reine Benzoësäure erhalten worden. Die Gesamtmenge der in den übrigen Fraktionen enthaltenen Benzoësäure (ich habe dieselbe nicht vollständig isoliert) berechnet sich auf 28,2 g es waren also 41 g = 41 % der angewendeten Menge (gegen 61 % beim vorigen Versuch) unverändert geblieben.

Bei diesem Versuch erhielt ich aus 100 g Benzoësäure:

24 g Parasäure
9,2 g Metasäure
37,7 g Orthosäure.

3. Versuch.

100 g Benzoësäure wurden in 2870 ccm Chlorkalklösung, die ca. 60 g wirksames Chlor enthielten, aufgelöst. Nach 14tägigem Stehen bei 12—15° war alles freie Chlor verschwunden.

Die von selbst während der Reaktion ausgefallene Menge betrug 62 g und bestand aus einem Gemisch von 30 g freier Säure und 32 g Kalksalz, die mit Aether von einander getrennt werden konnten.

I. Die 30 g Säure. 0,442 g verbrauchten 23,71 ccm $^1/_{10}$ N $AgNO_3$ Lösung. Der Chlorgehalt betrug also 18,8 %. Die ganze Menge wurde nun mit $3^1/_2$ l Wasser auf 100° erwärmt. Dabei blieben ungelöst 18 g Säure mit dem Schmelzpunkt 200° **a.** Nach dem Auswaschen mit etwas kochendem Wasser enthielt ich 16,9 g mit dem Schmelzpunkt 236°, also reine Parasäure. Das Wasch-

wasser wurde mit dem Filtrat von **a** vereinigt. Daraus krystallisierten nach dem Erkalten 6 g Säure **b**, deren Chlorgehalt 22 % betrug und deren Schmelzpunkt 160° war. Diese Menge wurde nun in $1^1/_2$ l Wasser auf 100° erwärmt und darauf heiss 1,3 g mit dem Schmelzpunkt 170—190°, nach dem Erkalten 4,5 g vom Schmelzpunkt 149° ab filtriert. Das Filtrat von **b** wurde neutralisiert, eingeengt und der Hauptmenge zugegeben.

II. Die 32 g Kalksalz liess ich aus wässriger Lösung allmählich auskrystallisieren.

Tabelle der Fraktionen.

Lösung	Krystallisation	Freie Säure	Chlorgehalt	Schmelzpunkt
1. 480 ccm	6,3 g	4,5 g	22,5 %	175—180°
2. 400 „	3,5 „	2,6 „	22,5 „	160—175°
3. 340 „	2,9 „	2,1 „	20,8 „	150—170°
4. 270 „	5,1 „	3,7 „	20,1 „	135—150°
5. 210 „	3,0 „	2,3 „	19,6 „	—
6. 160 „	3,6 „	2,7 „	10,2 „	—
7. 120 „	2,1 „	1,6 „	2,1 „	—
8. —	4,7 „	3,1 „	0,2 „	120°

Aus den Säuren der beiden ersten Fraktionen wurden durch Behandeln mit heissem Wasser 3,4 g Parasäure von 2,9 g löslicherer Säure mit dem Schmelzpunkt 140—145° getrennt. Letztere vereinigte ich mit den Säuren aus Fraktion 3—7 und krystallisierte diese ganze Menge (10 g) aus $2^1/_2$ l Wasser um. Dadurch erhielt ich 6,7 g Säure mit 22 % Cl und einer Schmelztemperatur von 145—170°, aus der ich durch Auskochen mit Wasser noch 3,1 g Parasäure und 3,3 g Säure vom Schmelzpunkt 150° gewann.

Das Filtrat dieser von selbst ausgefallenen Menge (I und II) engte ich zunächst soweit ein, bis die dabei erhaltenen Fraktionen nach einem Minimum des Chlorgehaltes wieder eine Zunahme desselben zeigten.

Lösung	Krystallisation	Freie Säure	Chlorgehalt
1. 2500 ccm	6,5 g	4,3 g	5,5 %
2. 2400 „	2,0 „	1,5 „	2,0 „
3. 2190 „	2,2 „	1,6 „	0,0 „
4. 1260 „	12,9 „	7,3 „	0,6 „
5. 1160 „	1,3 „	0,9 „	0,4 „
6. 1030 „	1,7 „	1,2 „	0,8 „
7. 800 „	4,1 „	3,0 „	2,9 „

Nun wurde die Lösung auf 2000 ccm verdünnt und partiell gefällt.

1. Fällung mit 6 g HCl — 14 g Säure mit 9,8 % Cl
2. „ „ 3 „ „ — 12,2 „ „ „ 16,9 „ „
3. „ „ 2 „ „ — 7,9 „ „ „ 21,2 „ „
4. „ „ 10 „ „ — 30 „ „ „ 22,5 „ „

Aus dem Filtrat ätherte ich schliesslich noch 4,1 g Säure mit geringem Chlorgehalt aus.

Die durch die 4. Fällung erhaltenen 30 g mussten ihrem Chlorgehalt und Schmelzpunkt (138 °) nach reine o-Chlorbenzoësäure sein.

Die durch die 3. Fällung erhaltenen Menge lieferte nach einmaligem Umkrystallisieren aus 750 ccm Wasser 6 g reine Orthosäure.

Die Säuren der ersten und zweiten Fällung wurden zusammen in Natronlauge neutralisiert und nochmals partiell gefällt.

Die 1. Fällung lieferte 3 g Benzoësäure
„ 2. „ „ 4,9 g Säure mit 2,2 % Cl.
„ 3. „ „ 6,1 g „ „ 2,5 „ „
„ 4. „ „ 4,2 g „ „ 3,8 „ „
„ 5. „ „ 15,0 g „ „ 20,6 „ „

Das Produkt der 5. Fällung krystallisierte ich aus $1^1/_2$ l Wasser um; dadurch erhielt ich noch 13 g Orthosäure.

Die Menge der unverändert gebliebenen Benzoësäure ergibt sich aus obigen Zahlenwerten zu 33 g.

Dass die bei ca. 150 ° schmelzenden Produkte aus Metasäure bestanden, wurde in derselben Weise wie bei den vorigen Versuchen nachgewiesen. Ich habe jedoch bei diesem Versuch nur die beiden andern Isomeren so weit als möglich zu isolieren gesucht und Ausbeuten erhalten, die

an Orthosäure 49 g = 49 %
an Parasäure 24 g = 24 % der in Arbeit

genommenen Benzoësäure betrugen.

Folgende Tabelle gibt einen kurzen Ueberblick über die Ergebnisse dieser drei Versuche:

Versuchsbedingungen		Ausbeuten aus 100 g		Unveränd. blieb. von 100 g Benzoësäure der Rechnung nach:
Temperatur	Conzentration: wirksames Chlor in 1 l	Benzoësäure	Ortho-Parasäure	
I. 45°	10,8 g	26,6	16,42	61 g
II. 30°	3,85 „	37	24	41 „
III. 15°	20,9 „	29	24	33 „

Versuche mit kleineren Mengen.

Ich habe sodann noch 8 Versuche mit je 20—30 g Benzoësäure angestellt. Die zur Chlorierung derselben erforderlichen Chlormengen kamen als Chlorkalklösungen von verschiedenen Concentrationen und bei verschiedenen Temperaturen zur Anwendung. Bei jedem dieser Versuche habe ich zunächst nur die Parasäure soweit als möglich isoliert. Die Lösungen wurden dann immer soweit eingeengt, bis der Chlorgehalt der Fraktionen wieder zu steigen, d. h. der o-chlorbenzoësaure Kalk zu krystallisieren begann; dann wurden sie vollständig ausgefällt und aus dem Gewicht und dem Chlorgehalt der dadurch erhaltenen Produkte die Menge Orthosäure, die jedesmal gebildet war, berechnet. Aus den folgenden Tabellen, in denen ich eine kurze Uebersicht über diese Versuche gebe, geht deutlich hervor, welche Bedingungen für die substituierende Wirkung des Chlors die günstigsten sind.

Temperatur	g Cl in 1000 ccm	Dauer der Reaktion	Ausbeute in % der angewandten Menge	
			Orthosäure	Parasäure
1. 50—60°	3,2 g	18 Std.	31,3 %	17,5 %
2. 30°	3,2 „	48 „	52,5 „	27,0 „
3. 40°	5,8 „	32 „	38,2 „	25,9 „
4. 30°	8,3 „	26 „	39,5 „	28,1 „
5. 20—25°	12,5 „	$2^1/_2$ Tage	45,5 „	23,2 „
6. 35°	12,5 „	18 Std.	27,8 „	12,9 „
7. 20—25°	18,6 „	46 „	34,1 „	19,8 „
8. 25—30°	18,6 „	30 „	28,0 „	16,2 „
9. 12—15°	26,2 „	12 Tage	48,7 „	28,3 „

Absolute Mengen.

Angewendete Benzoësäure	Orthosäure	Parasäure	Unverändert geblieben
1. 30 g	9,4 g	5,5 g	18 g — 60 %
2. 20 „	11,5 „	5,4 „	6 „ — 30 „
3. 20 „	7,6 „	5,1 „	8,8 „ — 44 „
4. 20 „	7,9 „	5,6 „	9 „ — 44 „
5. 20 „	8,6 „	4,7 „	5 „ — 40 „
6. 30 „	8,3 „	3,9 „	19 „ — 63 „
7. 30 „	10,2 „	5,8 „	14,8 „ — 50 „
8. 30 „	8,4 „	4,9 „	21 „ — 70 „
9. 25 „	12,1 „	7,0 „	8 „ — 32 „

Will man also die Reaktion beschleunigen und doch eine gute Ausbeute an Chlorbenzoësäure erhalten, so darf die Lösung höchstens 6 g Cl im L. enthalten und die Temperatur keinesfalls 40° übersteigen. Handelt es sich nun um die Chlorierung grösserer Quantitäten Benzoësäure, so ist dasunbequeme Arbeiten mit erheblichen Flüssigkeitsmengen, deren Temperatur sehr genau reguliert werden muss, unvermeidlich, wenn man nicht lieber auf eine Zeitersparnis von 10 bis 12 Tagen verzichten und die Chlorierung in konzentrierter Chlorkalklösung bei gewöhnlicher Zimmertemperatur ausführen will. In diesem Falle ist es nur erforderlich, das Reaktionsgemisch bis zum Verschwinden des wirksamen Chlors in gut verschlossenem Gefäss an einem Ort aufzubewahren, wo es nicht der Einwirkung des hellen Sonnenlichtes ausgesetzt ist.

Die bei den letzten 9 Versuchen erhaltenen 84 g Orthochlorbenzoësäure lagen noch als Gemisch mit 72 g Benzoësäure vor. Die Trennung der beiden Säuren von einander sollte nun nach einer andern als den bisher angewendeten Methoden vollzogen werden.

Ich hatte sowohl aus reiner Orthosäure als auch aus Benzoësäure die Baryumsalze dargestellt und deren Löslichkeit bestimmt. Es zeigte sich, dass 100 Teile Wasser von 20° 5,5 Teile benzoësaures, dagegen 100 Teile Wasser von 16° 24 Teile orthochlorbenzoësaures Baryum lösen. Allein noch weit erheblicher ist der Unterschied der Löslichkeiten bei höheren Temperaturen. Eine Lösung von 65 g Baryum o-Chlorbenzoat konnte bis auf ca. 70 ccm eingedampft werden, ohne dass bei 40° Krystallisation eintrat; nach weiterem Abkühlen erstarrte die Flüssigkeit bei 25° zu einer Krystallmasse, die sich beim Erwärmen wieder vollständig verflüssigte An benzoësaurem Baryt konnte ich eine ähnliche Erscheinung nicht beobachten; aus der auf ca. 80 ccm eingeengten Lösung von 52 g dieses Salzes waren bei 50° schon 36 g auskrystallisiert. Durch absoluten Alkohol werden beide Salze aus ihren konzentrierten wässerigen Lösungen gefällt, das der Benzoësäure in Perlmutter ähnlich schimmernden rhombischen Blättchen, das der Orthosäure dagegen in feinen schwachglänzenden Nadeln. Wird eine Lösung, die ein Gemenge dieser Salze enthält, mit Alkohol gefällt, so sind beide Arten der Krystalle deutlich mit blossem Auge zu unterscheiden; man kann dadurch auch ohne Chlorbestimmung mit einiger Sicherheit feststellen, welches von beiden Salzen zum überwiegenden Teil in der Lösung vorhanden ist.

Hieraus ergab sich eine Methode, nach der ich von den 84 g o-Chlorbenzoesäure, welche in dem vorliegenden Gemisch neben 72 g Benzoësäure enthalten waren, 76 g isoliert habe, und zwar mit geringerem Aufwand an Zeit und Arbeit, als partielle Fällung oder fraktionierte Krystallisation der Kalksalze erfordert hätte.

Die ganze Säuremenge wurde mit Bariumhydroxyd

neutralisiert und die wässerige Lösung der Baryumsalze soweit eingeengt, dass ein grosser Teil (B_1) des Salzes bereits bei ca. 80° auskrystallisierte. Der Rest der Mutterlauge — ca. 60 ccm — wurde dann schnell, bevor er erkalten konnte, durch Absaugen von der Krystallmasse getrennt und mit 1 Liter Wasser verdünnt. In dieser Lösung fielen nach Zusatz von Salzsäure 31 g o-Chlorbenzoësäure aus.

Die abfiltrierten Baryumsalze (B_1) löste ich in $^1/_2$ Liter Wasser und liess sie dann wieder zum grössten Teil (B_2) in der Wärme auskrystallisieren, indem ich die Lösung bis auf ca. 30 ccm einengte; diese Flüssigkeitsmenge wurde heiss abgesaugt, auf 1 Liter verdünnt und mit Salzsäure die freie Säure darin ausgefällt. Nach einmaligem Umkrystallisieren dieses Fällungsproduktes hatte ich eine zweite Portion reiner o-Chlorbenzoësäure (19 g) aus dem ursprünglichen Gemisch gewonnen.

Nun wurden die abfiltrierten Baryumsatze (B_2) dem soeben beschriebenen Verfahren unterworfen; dadurch isolierte ich wiederum einen Teil der noch in dem Gemisch vorhandenen Orthosäure.

Nachdem diese Operation zum vierten Mal wiederholt worden war, blieb reines benzoësaures Baryum zurück.

Versuche mit überschüssigem Chlor.

Auch unter den für die Chlorierung günstigsten Bedingungen waren bei den bisherigen Versuchen noch ca. 30 % der angewendeten Benzoësäure unverändert geblieben. Freilich habe ich auf 1 Molekül Säure immer nur 1 Molekül Chlor einwirken lassen, da ich befürchtete, dass bei überschüssigem Chlor Polychlorbenzoësäuren entstehen könnten, welche die Isolierung der Monochlorbenzoësäuren nur noch erschweren würden.

Es musste jedoch noch experimentell festgestellt werden, ob tatsächlich Grund zu einer solchen Befürchtung vorlag oder ob nicht vielmehr durch einen mässig bemessenen Ueberschuss an Chlor nur eine bessere Ausbeute an Monochlorbenzoësäure erreicht werden könnte.

1. Versuch.

Bei diesem Versuch sollten auf je 2 Molekül Säure 3 Molekül Chlor zur Einwirkung kommen. Dementsprechend wurden 8 l Chlorkalklösung, die 43 g wirksames Chlor enthielten, mit 50 g Benzoësäure auf 30 bis 35° erwärmt. Nach 32 stündigem Stehen bei dieser Temperatur konnte die Reaktion als beendigt angesehen werden.

Inzwischen waren 7.2 g Säure von selbst ausgefallen; dieselben erwiesen sich durch ihren Schmelzpunkt (236°) als aus reiner Parasäure bestehend.

Die Lösung wurde nun neutralisiert auf 2500 ccm eingeengt und partiell gefällt. Die erste Fällung mit ca. 2 g HCl lieferte 7.6 g Säure vom Schmelzpunkt 170—190°. 0.343 g der Säure verbrauchten mit chlorfreiem Natriumhydroxyd geschmolzen 21,06 ccm $^1/_{10}$ normaler Silbernitratlösung. Der Chlorgehalt betrug also 21,5 %. Durch Auswaschen dieser Menge mit etwa 200 ccm Wasser erhielt ich 6,8 g reine Parasäure (Schmelzpunkt 230°). — Auf weiteren Zusatz von ca. 2 g Chlorwasserstoff fielen 8,5 g Säure mit der Schmelztemperatur 168—182° aus, deren Chlorgehalt 22,7 % war. Diese Menge wurde mit 500 ccm Wasser auf 100° erwärmt, dabei blieben ungelöst 5 g Säure mit dem Schmelzpunkt 210°, aus denen ich durch Auswaschen mit etwas warmem Wasser 4 g reine Parasäure (Schmelzpunkt 236°) gewann. Im Filtrat waren nach dem Erkalten 2.9 g auskrystallisiert, die nach

ihrem Schmelzpunkt (150°) zu urteilen, aus Metasäure bestehen mussten.

Durch eine dritte Fällung mit 2 g Salzsäure erhielt ich 8,2 g Säure. 0,305 g derselben verbrauchten bei der Analyse 16,8 ccm $^1/_{10}$ normaler Silbernitratlösung; daraus berechnete sich der Chlorgehalt zu 19,2 %. Durch Behandeln mit heissem Wasser konnten aus dieser Menge noch 3,1 g Para- und 2,3 g Metasäure isoliert werden.

Ein viertes Fällungsprodukt von 4 g hatte einen Chlorgehalt von 21 %; indem ich dasselbe mit NaOH neutralisierte und nochmals partiell fällte, erhielt ich 1 g Meta- und 1,3 g Orthosäure (Schmelzpunkt 152 und 140°).

Jetzt wurde die Lösung vollständig ausgefällt und 30,2 g Säure filtriert. Dieses Produkt konnte als reine Orthosäure angesehen werden, da sein Schmelzpunkt 139° und sein Chlorgehalt 22,4 % betrug. (0,517 g verbrauchten 33 ccm $^1/_{10}$ normaler Silbernitratlösung.) Das Filtrat wurde ausgeäthert; der Rückstand betrug 6.2 g Säure, aus denen ich durch nochmalige partielle Fällung des Natronsalzes noch 1,2 g Orthosäure gewann.

Die Ausbeuten betrugen also auf 100 g Benzoësäure

64 g Orthosäure
20,4 „ Parasäure
11 „ Metasäure,

waren demnach besser als jemals bei Anwendung von 1 Molekül Chlor.

Polychlorbenzoësäuren waren offenbar nicht entstanden, dagegen noch etwa 10 % Benzoësäure trotz des überschüssigen Chlors unverändert geblieben. Diese Umstände veranlassten mich, noch erheblichere Ueberschüsse an Chlor anzuwenden und zu versuchen, ob da-

durch nicht eine bestimme Menge Benzoësäure vollständig zu Monochlorbenzoësäure chloriert werden könne.

2. Versuch.

10 l Chlorkalklösung, die 53.3 g wirksames Chlor enthielten, wurden mit 50 g Benzoësäure auf 30° erwärmt. Es kamen also auf 1 Molekül Säure in diesem Falle fast 2 Molekühl Chlor. Letzteres war nach $2^1/_2$ tägigem Erwärmen verschwunden.

Von selbst ausgefallen waren 6 g. die sich durch ihren Schmelzpunkt 236° wieder sofort als reine Parasäure zu erkennen gaben. Die Lösung wurde dann auf 2 l eingedampft. Nach dem Erkalten krystallisierten 21 g Salz aus: dieselben lieferten bei der Zersetzung 15,4 g Säure mit dem Schmelzpunkt 175 bis 180°. 0,523 g verbrauchten 32 ccm $^1/_{10}$ N.-Silbernitratlösung. Der Chlorgehalt betrug also 22,2 %. Diese Menge wurde nun für sich in Natronlauge gelöst und partiell gefällt.

1. Fällung	2,8 g	Schmp.	236°	} reine Parasäure	
2. „	1,3 „	„	236°		
3. „	1,5 „	„	230°		
4. „	1,9 „	„	210°	Cl-Gehalt	22 %
5. „	2,2 „	„	180–190°	„	22 %
6. „	1,1 „	„	175°	„	22 %
7. „	1,4 „	„	150°	} Metasäure.	
8. „	2,5 „	„	150°		

Die Säuren aus der 4.—6. Fällung wurden vereinigt und mit heissem Wasser behandelt. Dadurch erhielt ich noch 3 g Para- und 0,9 g Metasäure.

Die Lösung wurde nun auf 750 ccm eingeengt, dadurch eine Krystallisation von 18 g Salz erhalten. Diese lieferte bei der Zersetzung 13 g Säure mit der Schmelztemperatur 140—145° und einem Chlorgehalt

von 22,4 %. (0,485 g verbrauchten 31 ccm $^1/_{10}$ N.-Silbernitratlösung.)

Auch diese Menge wurde nochmals neutralisiert und partiell gefällt.

1. Fällung	3,1 g	Schmp.	210°	Cl-Gehalt	22,3 %
2. „	1,5 „	„	200°	„	22,2 „
3. „	0,8 „	„	185°	„	22,2 „
4. „	1,3 „	„	180°	„	20,8 „
5. „	0,7 „	„	160°	„	23,2 „
6. „	1,4 „	„	140—150°	„	23,8 „
7. „	0,9 „	„	135—140°	„	22,9 „
8. „	0,6 „	„	130—140°	„	22,7 „
9. „	0,5 „	„	135°	„	22,3 „
10. „	1,3 „	„	132°	„	22,3 „

Durch vollständiges Ausfällen der Lösung erhielt ich dann 28 g reine Orthosäure. Aus den ersten vier Fällungsprodukten wurden noch 4,2 g Para- und 1,6 g Metasäure erhalten. Die Ausbeuten betrugen demnach auf 100 g Benzoësäure

60 g Orthosäure,
12 g Metasäure,
37,6 g Parasäure.

Bei diesem Versuch war also in der Tat die ganze Menge Benzoësäure chloriert worden. Freilich habe ich, wie aus obigen Zahlen ersichtlich ist, bei der Zerlegung des Reaktionsproduktes durch partielle Fällungen auch ganz geringe Mengen Säuren gefunden, deren Chlorgehalt den der Monochlorbenzoësäure um ein weniges übertraf.

3. Versuch.

120 g Benzoesäure wurden in 4$^1/_2$ l konzentrierter Chlorkalklösung, die im Ganzen 125,5 g wirksames Chlor enthielten, gelöst. Die Einwirkung erfolgte bei Zimmertemperatur von durchschnittlich 15°. (Bei An-

wendung von 1 Molekül Chlor auf 1 Molekül Säure hätten in diesem Falle 58 g Chlor genügt.)

Nach ungefähr $2^1/_2$ Wochen war die Reaktion beendet. Das von selbst ausgefallene Produkt bestand aus 6,8 g freier Parasäure (Schmelzpunkt 236°) und 19 g Kalksalz, das nach der Zersetzung 11.2 g Para- und 2,9 g Metasäure (Schmp. 151°) lieferte.

Alsdann wurde die Lösung auf 1200 ccm eingeengt; dadurch erhielt ich eine Ausscheidung von 47 g. Dieselbe wurde in 2 Liter Wasser gelöst und partiell gefällt.

1.	Fällung	5,8	g	Sre.	Schmp.	236°	(reine	Parasäure)
2.	„	4,9	„	„	„	220°	Clgeh.	22,4 %
3.	„	3,4	„	„	„	220°	„	22,4 „
4.	„	3,3	„	„	„	185°	„	22,2 „
5.	„	4,2	„	„	„	180°	„	22,1 „
6.	„	2,7	„	„	„	180°	„	22,2 „
7.	„	2,3	„	„	„	180°	„	22,3 „
8.	„	2,1	„	„	„	165-180°	„	22,4 „
9.	„	1.6	„	„	„	170°	„	22,2 „
10.	„	1,8	„	„	„	155°	„	22,3 „
11.	„	1,2	„	„	„	152°	„	22,1 „
12.	„	1,9	„	„	„	150°	„	22,3 „

Die geringen Schwankungen, welche die Resultate der Chlorbestimmungen zeigen, liegen offenbar innerhalb der Fehlergrenzen.

Fällung 10 – 12 bestand ihrem Schmelzpunkt nach aus Metasäure; aus 2—9 wurde durch Behandeln mit heissem Wasser 14,4 g Para- und 3,6 g Metasäure (Schmp. 150°) isoliert.

Durch weiteres Einengen der Lösung auf 750 ccm wurde dann eine Ausscheidung von 27,3 g erhalten; Auch diese wurde wieder gelöst und partiell gefällt.

1. Fällung	3,1 g	Schmelzp.	185°	Chlorgehalt	22,4 %
2. „	2,8 „	„	178°		
3. „	2,5 „	„	170°		
4. „	2,7 „	„	156°	„	22,4 „
5. „	2,2 „	„	152°	„	22,2 „
6. „	2,5 „	„	143°		
7. „	1,9 „	„	139°	„	22,1 „
8. „	2,8 „	„	137°	„	22,4 „
9. „	1,9 „	„	137°	„	22,3 „

Durch Umkrystallisieren erhielt ich sodann

aus Fällung 1—4 7,2 g Parasäure
„ „ 5—7 4,5 „ Metasäure (Schmelzp. 153°)
„ „ 8 und 9 3,3 „ Orthosäure (Schmelzp. 140°)

Der Rest der Lösung wurde nun vollständig ausgefällt und dadurch 70,9 g Säure erhalten, die ohne Bedenken als reine Orthosäure betrachtet werden konnten. Der Schmelzpunkt lag zunächst bei 136°, stieg aber nach einmaligem Umkrystallisieren auf 140° und blieb dann konstant. 0,502 g verbrauchten 32,12 ccm $^1/_{10}$ N. Silbernitratlösung. Daraus ergab sich ein Chlorgehalt von 22,4 %. Die Ausbeuten betrugen also an

Orthosäure	74,2 g
Parasäure	45,4 g
Metasäure	15,2 g
Sa.	134,8 g

Einschliesslich der zu den Chlorbestimmungen gebrauchten und der beim Umkrystallisieren verloren gegangenen Mengen habe ich jedoch eine Gesamtausausbeute von 151,7 g Chlorbenzoësäure erhalten. Der Berechnung nach müssten bei vollständiger Chlorierung aus 120 g Benzoësäure 153,4 g Monochlorbenzoësäure entstehen.

Da ich trotz der 21 fraktionierten Fällungen keine Spur von Polychlorbenzoësäuren entdecken konnte, so

dürfte nach dem Ergebnis dieses Versuches das beste Verfahren zur Darstellung von Chlorbenzoësäure aus Benzoësäure darin bestehen, dass man auf ein Molekül der letzteren 2 Moleküle Chlor in Form konzentrierter Chlorkalklösung bei gewöhnlicher Temperatur einwirken lässt.

Beilstein gibt an, dass beim Kochen der Benzoesäure mit Chlorkalklösung leicht Dichlorbenzoesäuren entstehen [1]).

Demgegenüber habe ich bei diesen Versuchen festgestellt, dass bei Temperaturen bis 30° mehrfach gechlorte Säuren sich garnicht oder nur in ganz geringen Mengen bilden, selbst wenn auf ein Molekül Benzoesäure 2 Moleküle Chlor angewendet werden. Es scheint also, als ob eine weitere Substituierung nicht mehr so leicht von Statten geht, sobald erst ein Chloratom eingetreten ist; denn sonst müsste jedenfalls ein Teil des überschüssigen Chlors auch bei mittleren Temperaturen auf zunächst entstandene Monochlorbenzoesäure substituierend einwirken; mit andern Worten: es war zu erwarten, dass die weitere Chlorierung der Chlorbenzoesäuren unter den bisher eingehaltenen Bedingungen nicht mehr so glatt verlaufen würde.

Die im Folgenden beschriebenen Versuche bestätigen die Vermutung.

---

1) Vgl. S. 2.

Chlorierung der Monochlorbenzoësäuren.

Ortho- und Parachlorbenzoesäure sind bereits von Beilstein[1]) weiter chloriert worden, jedoch nicht in alkalischer Lösung.

Er erhielt aus der Parasäure durch Erhitzen mit Antimonpentachlorid auf 200° die 3,4 Dichlorbenzoesäure (Schmelzpunkt 201°). Dieselbe war von allen Dichlorbenzoesäuren zuerst bekannt: Otto[2]) hatte sie bereits aus Dichlorhippursäure und aus Sulfochlorbenzoesäure, Piper[3]) aus Dichlortoluol dargestellt. Auch Beilstein[4]) selbst hatte diese Säuren schon auf andern Wegen erhalten: bei der Zersetzung von Dichlorbenzoetrichlorid mit Wasser und bei der Chlorierung der Benzoesänre mit Kaliumchlorat und Salzsäure. Er nannte sie daher gewöhnliche oder α-Dichlorbenzoesäure; dass sie ihrer Konstitution nach die 3,4 Dichlorbenzoesäure darstellte, konnte Beilstein jedoch nur auf Grund ihres Entstehens aus der Parasäure vermuten, und erst Lellmann und Klotz[5]), welche diese Säure auch aus reinem 3,4 Dichlortoluol erhielten, haben die Stellung der Substituenten genau ermittelt.

Als Chlorierungsprodukt der Orthosäure finden wir in Beilsteins Handbuch der organischen Chemie die 2,5 Dichlorbenzoesäure mit dem Schmelzpunkt 156° angegeben. In Wirklichkeit verhält sich die Sache aber so: Beilstein[6]) erhielt bei der Chlorierung der Orthochlorbenzoesäure eine Dichlorbenzoë-

1) Ann. (1875) Bd. 179, S. 284.
2) Ann. (1862) Bd. 122, S. 147.
3) Ann. (1867) Bd. 142, S, 306.
4) Ann. (1869) Bd. 152, S. 235; Ann. 179, 291.
5) Ann. 1885, Bd. 231, S. 310.
6) Ann. (1875) Bd. 179, S. 285.

säure mit dem Schmelzpunkt 150°, die er zunächst β-Dichlorbenzoësäure nannte. Claus und Pfeifer [1]) hatten aus Benzoësäure durch Chlorieren mit Kaliumchlorat und Salzsäure eine bei 156° schmelzende Dichlorbenzoësäure erhalten. Beilstein, der sich von der Richtigkeit der Claus'schen Angabe durch eine Wiederholung des Versuches überzeugte [2]), erklärte die Säure für identisch mit der von ihm aus der Orthosäure erhaltenen Dichlorbenzoësäure, aber nur wegen des nahen Uebereinstimmens der Schmelzpunkte.

In Wirklichkeit gibt es aber drei verschiedene Dichlorbenzoësäuren, deren Schmelzpunkte in der Nähe von 160° liegen. (156°, 158°, 160°).

Lellmann und Klotz [3]) haben die 2,5 Dichlorbenzoësäure auf folgendem Wege erhalten: sie gingen aus vom o-Acettoluid; dieses wurde chloriert, dann die Acetylgruppe abgespalten, die Amidogruppe durch Chlor ersetzt und das so erhaltene Dichlortoluol oxydiert. So gelangten sie zu einer Dichlorbenzoësäure, welche beim Erhitzen mit Schwefelsäure auf 220° unter Bildung von p-Dichlorbenzol zersetzt wurde, also nur 2,5 Dichlorbenzoesäure sein konnte. Ihr Schmelzpunkt war 153,5°.

Die genannten Forscher haben auch die 2,4 Dichlorbenzoesäure [4]) nach einer Methode dargestellt, bei der die Bildung anderer Isomeren ausgeschlossen war. Lellmann selbst hatte nämlich nachgewiesen. [5]) dass bei der Chlorierung von p-Nitrotoluol mit ein Molekül Animonpentachlorid das substituierende Chloratom nur in Orthostellung zur Methylgruppe tritt. Damit war der Weg zur Darstellung der 2,4 Dichlorbenzoësäure gegeben:

1) Ber. (1871) V, S. 658; Ber, (1873) VI, S. 721.
2) Ann. (1875) Bd. 179, S. 290.
3) Ann. (1885) Bd. 231, S. 319.
4) Ann. (1885) Bd. 231, S. 316.
5) Ber. (1887) XX, S. 1621.

$C_6H_4CH_3NO_2 \rightarrow C_6H_3ClCH_3NO_2 \rightarrow C_6H_3ClCH_3NH_2$
(1) (4) (2) (1) (4) (2) (1) (4)
$\rightarrow C_6H_3CH_3ClCl \rightarrow C_6H_3COOHClCl$
(1) (2) (4) (1) (2) (4)

Der Schmelzpunkt derselben lag bei 158 °.

Nun wollte Claus[1]) ermitteln, ob seine aus Benzoësäure (durch Chlorierung mit Kaliumchlorat und Salzsäure) erhaltene Dichlorbenzoësäure vom Schmelzpunkt 156 ° mit einer von diesen beiden Säuren identisch wäre. Es zeigte sich jedoch, dass diese Säure im Gegensatz zur 2,5 Dichlorbenzoësäure beim Erwärmen mit Schwefelsäure auf 220 ° unverändert blieb, dass sie sogar mit wasserfreiem Schwefelsäurehydrat auf 300 ° erhitzt werden konnte, ohne Zersetzung zu erleiden. Dagegen lieferte sie beim Glühen mit Kalk Orthodichlorbenzol, konnte also nur 2,3 Dichlorbenzoësäure sein. Der Schmelzpunkt dieser Säure liegt bei 156 °. Seelig[2]), der die 2,3 Dichlorbenzoësäure aus reinem 2.3 Dichlortoluol dargestellt haben will, gibt für dieselbe den Schmelzpunkt 166° an.

Welche von diesen drei Säuren nun die Beilsteinsche Dichlorbenzoësäure war, ist niemals mit Sicherheit festgetellt worden. Jedenfalls liegt die Mögligkeit vor, dass sie alle drei, und ausserdem die 2,6 Dichlorbenzoesäure bei der Chlorierung der Orthosäure entstehen können.

Die Letztere wurde von Claus und Stavenhagen[3]) aus reinem 2,6 Dichloranilin dargestellt; ihr Schmelzpunkt ist 132°. Sie war bereits von Schulz bei der Zersetzung von Dichlorbenzoltrichlorid neben der 3,4 Dichlorbenzoësäure und andern höher schmelzenden

1) Ber. (1885) XVII, S. 535.
2) Ann. (1887), Band 237, S. 162.
3) Ann. B. 269, S. 228 (1892).

Isomeren erhalten worden und konnte von diesen durch ihr sehr leicht lösliches Baryumsalz getrennt werden. Von dieser Säure sind verschiedene Salze und Derivate genau bekannt.

Ganz besonders geeignet für ihre Charakterisierung wäre jedoch eine Eigenschaft, die Viktor Meyer[1]) bei denjenigen zweifach substituierten aromatischen Säuren entdeckt hat, welche, wie die 2,6 Dichlorbenzoësäure, beide Substituenten in Orthostellung zur Carboxylgruppe enthalten: Solche Säuren liefern bei der Behandlung mit Alkohol und Salzsäuregas auch nicht die geringste Spur eines Esters; sie unterscheiden sich dadurch von ihren Isomeren, da bei jeder andern Stellung der Substituenten diese Erscheinung nicht oder doch nicht in dem Masse auftritt.

Zur Charakterisierung der 2,5 — und der 2,4 Dichlorbenzoësäure haben Klotz und Lellmann, die einzigen, welche zuverlässige Angaben über diese Säuren erteilen, nur die Baryumsalze dargestellt, welche beide in langen Nadeln mit $3^1/_2$ Mol. H_2O krystallisierten Für das Baryumsalz der 2,3 Dichlorbenzoësäure gibt Claus[2]) einen Krystallwassergehalt von nur 3 Mol. H_2O an. Es ist jedoch von keiner dieser drei Säuren irgend ein Salz oder Derivat bekannt, durch welches sie schärfer charakterisiert oder von den andern beiden getrennt werden könnte.

Auch über die 3,5 Dichlorbenzoësäure liegen nur sehr dürftige Berichte vor. Nach Angabe von Lellmann und Klotz[3]) schmilzt dieselbe bei 182°.

---

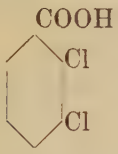
1) Ber. (1894) XXVII, S. 510; Ber. (1895) XXVIII, S. 182 u. 1254.

2) Ber. (1887) XX, S. 1621.

3) Ann. (1885) Pat. 231, S. 324.

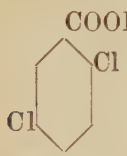
Es mag nun gleich im Voraus gesagt werden, dass für mich nur diejenigen vier Dichlorbenzoësäuren in Betracht kamen, welche aus der Orthochlorbenzoësäure

entstehen können, also die Säuren

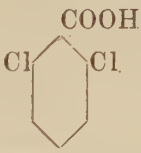


Schmp. 156°. Bleibt beim Erhitzen mit H_2SO_4 auf 300° unverändert. $BaA_2 + 3H_2O$

Schmp. 158°. $BaA_2 + 3\frac{1}{2}\ H_2O$.



Schmp. 156°. Liefert beim Erhitzen mit conc. Schwefelsäure auf 220° p-Dichlorbenzol. $BaA_2 + 3\frac{1}{2}\ H_2O$.



Schmp. 132°. Liefert bei der Behandlung mit Salzsäure und Alkohol keinen Ester.

Chlorierung der Orthochlorbenzoesäure.

Versuche bei Temperaturen von 15—35°.

I. 15 g Orthochlorbenzoësäure wurden in 192 ccm Normalnatronlauge gelöst und 930 ccm Chlorwasser, die 6,74 g Chlor enthielten, zugegeben, das ist auf 1 Mol. Säure 2 Mol. Natriumhydroxyd und 1 Mol. Chlor.

Im Gegensatz zu den Erscheinungen bei der Chlorierung der Benzoësäure zeigte sich hier, dass die Lösung vollkommen klar blieb und dass erst nach fünfwöchentlichem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur das Chlor vollständig verschwunden war.

Das mit Salzsäure vollständig ausgefällte Reaktionsprodukt wog 15,3 g, der Chlorgehalt betrug 24,2 %.

II. 20 g Orthochlorbenzoësäure wurden der Einwirkung konzentrierter Chlorkalklösung, die zugleich einen Ueberschuss an wirksamem Chlor enthielt (17,6 g in 850 ccm) bei gewöhnlicher Zimmertemperatur ausgesetzt. Die Reaktion war nach 4—5 Wochen beendet; das Produkt bestand aus 20,9 g Säure mit 24,6 % Chlor.

III. 20 g Säure wurden mit 2 Molekül NaOH und 2 Molekül Chlor in einer Verdünnung von 3 l auf 30° erwärmt. Trotz der höheren Temperatur dauerte es bis zum vollständigen Verschwinden des Chlors circa 8 Tage. Ich erhielt bei diesem Versuch 21,5 g Säure mit 28,4 % Cl.

Da Dichlorbenzoësäure 37 % und Monochlorbenzoësäure 22,5 % Chlor enthält, so ist durch diese 3 Versuche erwiesen, dass die Orthosäure in nennenswerter Weise erst von 30° an chlorierbar sein kann.

Versuche bei 40—50°.

1. Versuch.

50 g Orthochlorbenzoësäure wurden mit 26 g Natriumhydroxyd und 24.4 g Chlor in einer Verdünnung von 5 l auf 45° erwärmt; erst nach sechs Tagen war wirksames Chlor nicht mehr nachweisbar.

Die Lösung war wiederum klar geblieben (wie überhaupt bei allen Versuchen mit Orthosäure). Eine Titration mit $AgNO_3$ Lösung, ergab, dass von den an-

gewendeten 22,4 g Chlor 16,4 als Chlornatrium in der Lösung enthalten waren.

Es schien wahrscheinlich, dass die unveränderte Orthosäure sich durch ihr leicht lösliches Baryumsalz von den höher gechlorten Säuren trennen lassen würde.

Die Lösung wurde also auf $1^1/_2$ l eingeengt, vollständig ausgefällt, die ausgeschiedene Säure abfiltriert, Filtrat und Waschwasser ausgeäthert und der Aetherrückstand mit der filtrierten Säure vereinigt.

Die so gewonnene Säure wog 56 g und enthielt 30,4 % Chlor. Sie wurde mit reinem Baryumkarbonat neutralisiert und die Lösung eingeengt, bis der grösste Teil der Baryumsalze auskrystallisiert war, so dass schliesslich nur noch ca. 15 ccm Flüssigkeit warm abgesaugt werden konnte, welche dann auf 200 ccm verdünnt und vollständig ausgefällt wurden. Die dabei erhaltene Säure hatte einen Chlorgehalt von 26,7 %. Das Baryumsalz einer höher gechlorten Säure musste also gleichfalls sehr leicht löslich sein, so dass die Entfernung der Orthosäure nach dieser sonst mit Erfolg angewendeten Methode hier nicht gut möglich erschien. Die ausgefällte Säure wurde deshalb wieder mit Barythydrat neutralisiert, eingedampft und der Rückstand mit der vorher abfiltrierten Salzmenge vereinigt. Es sollte versucht werden, wie weit eine Trennung der verschiedenen Säuren durch fraktionierte Krystallisation der Baryumsalze erreicht werden könnte.

Die ganze Menge des Salzes wog lufttrocken 87 g; sie löste sich in 1 l Wasser von 15° leicht vollständig auf. Diese Lösung wurde so allmählich eingeengt, dass ich 42 Krystallisationen erhielt.

Volum der Lösung	Krystallisiert	Freie Säure	Cl-gehalt	Schmelzpunkt
1. 620 ccm	2,4 g	1,4 g	37 %	158°
2. 590 „	1,7 „			
3. 570 „	1,2 „	2,8 „	37 „	158°
4. 562 „	1,1 „			
5. 545 „	2,7 „	1,4 „	37 „	156—157°
6. 522 „	2,6 „	1,6 „	36,7 „	155°
7. 510 „	3,5 „	2,2 „	36,7 „	150—152°
8. 497 „	1,9 „	1,2 „	36,6 „	ca. 150°
9. 460 „	4,8 „	3,1 „	36,4 „	ca. 150°
10. 449 „	1,7 „	1,8 „	36,4 „	ca. 150°
11. 437 „	1,2 „			
12. 390 „	2,5 „	1,6 „	35,5 „	145—150°
13. 378 „	0,9 „	1,9 „	35,2 „	145—150°
14. 355 „	1,8 „			
15. 341 „	1,2 „	1,2 „	35,0 „	142—148°
16. 330 „	0,9 „			
17. 305 „	1,9 „	1,1 „	34,7 „	ca. 145°
18. 280 „	1,7 „	2,3 „	34,4 „	ca. 140°
19. 268 „	0,8 „			
20. 225 „	1,2 „			
21. 236 „	1,0 „	1,2 „	34,2 „	135—140°
22. 217 „	0,9 „			
23. 204 „	1,3 „	0,8 „	33,6 „	135°
24. 176 „	1,6 „	0,9 „	31,8 „	ca. 130°
25. 163 „	1,4 „	0,8 „	31,6 „	ca. 130°
26. 155 „	0,8 „	1,6 „	30,9 „	ca. 130°
27. 142 „	1,7 „			
28. 127 „	2,3 „	1,6 „	30,3 „	125—130°
29. 110 „	2,9 „	2,1 „	30,1 „	—
30. 98 „	2,6 „	1,7 „	29,3 „	—
31. 87 „	2,8 „	1,9 „	28,9 „	—

Volum der Lösung	Krystallisiert	Freie Säure	Cl-Gehalt	Schmelzpunkt
32. 80 ccm	3,2 g	2,2 g	28,9 „	—
33. 74 „	2,5 „	2,9 „	27,8 „	—
34. 68 „	1,7 „			
35. 54 „	4,9 „	3,2 „	27,6 „	—
36. 48 „	2,4 „	1,5 „	27,2 „	125—130°
37. 35 „	3,2 „	1,9 „	27,2 „	125—128°
38. 28 „	1,6 „			
39. 25 „	1,1 „	3,3 „	26,9 „	—
40. 18 „	1,9 „			
41. 10 „	2,8 „	1,7 „	26,5 „	—
42. —	4,3 „	3,1 „	26,2 „	—

Die aus Fraktion 1—9 gewonnenen Säuremengen hatten sämtlich den Chlorgehalt der Dichlorbenzoësäure und Schmelztemperaturen, die alle über 150° lagen. Sie wurden vereinigt — es waren im Ganzen nach Abzug der für die Chlorbestimmungen verbrauchten Mengen 12,6 g — und in $1^1/_2$ l Wasser von 100° gelöst. Die nach dem Erkalten auskrystallisierte Säure wog 10,8 g und schmolz bei 156 — 158°; nach einmaligen Umkrystallisieren erhielt ich daraus 10 g mit dem Schmelzpunkt 158°, der also mit dem der 2,4 Dichlorbenzoësäure übereinstimmte und sich trotz wiederholten Umkrystallisierens nicht mehr änderte.

Um jedoch noch mehr Gewissheit dafür zu erlangen, dass hier tatsächlich die 2,4 Dichlorbenzoësäure vorliege, wurden 4 g mit 30 ccm konzentrierter Schwefelsäure im geschlossenen Rohr 36 Stunden hindurch auf 220° erhitzt. Dabei blieb die Säure vollständig unverändert. Eine Verwechselung mit der 2,5 Dichlorbenzoësäure war also ausgeschlossen. — Nun wurden 5 g

dieser Säure mit 45 ccm konzentrierter Schwefelsäure auf 280° erhitzt. Nach 15 Stunden bestand der Röhreninhalt aus einer dunkelbraunen Flüssigkeit; beim Oeffnen des Rohres bemerkte ich, dass Druck in demselben vorhanden war. Es musste also in diesem Falle Zersetzung eingetreten sein. Der Röhreninhalt wurde nun mit 200 ccm Wasser verdünnt und mehrere Male ausgeäthert. Die Aetherauszüge reagierten neutral; demnach schien sogar alle Säure zersetzt zu sein. Die Rückstände bestanden aus geringen Mengen einer braunen, schmierigen Substanz, bei deren Untersuchung ich mich nicht weiter aufgehalten habe. — Jedenfalls hatte dieser Versuch bewiesen, dass die Säure nicht mit der 2,3 Dichlorbenzoësäure identisch sein, ja nicht einmal Beimengungen derselben enthalten konnte.

Das reine Baryumsalz der 2.4 Dichlorbenzoësäure krystallisierte beim Eindampfen seiner Lösung in schönen langen Nadeln, welche die Oberfläche der Flüssigkeit netzartig bedeckten. Der Krystallwassergehalt betrug, den Angaben Lellmanns genau entsprechend, $3^1/_2$ Mol. H_2O.

2,386 g des lufttrockenen Salzes verloren bei 125° 0,267 g Wasser und lieferten 0,954 g $BaSO_4$. Daraus ergab sich der Gehalt an H_2O zu 11,21 %

„ Ba „ 23,51 „

Für $Ba(C_6H_3Cl_2CO_2)_2 + 3^1/_2 H_2O$ berechnet

H_2O — 10,86 %

Ba — 23,62 %

Die Mutterlauge, die beim Umkrystallisieren der ursprünglichen aus den ersten neun Fraktionen erhaltenen Säure übrig blieben, wurden ausgeäthert und dadurch noch 1,7 g Säure erhalten, deren Schmelzpunkt zwischen 147 und 153° lag. Diese kleine Menge wurde mit den Säuren aus Fraktion 10 – 17 vereinigt, deren Chlorgehalt dem reiner Dichlorbenzoësäure nahe kam. Durch

Umkrystallisieren dieser in Sa. 7,8 g aus 800 ccm Wasser erhielt ich 7 g Säure mit dem vollen Chlorgehalt der Dichlorbenzoësäure, deren Schmelzpunkt jedoch von 150—155 ° schwankte. Vergeblich suchte ich durch Umkrystallisieren diese Menge auf einen konstanten Schmelzpunkt zu bringen. Dieselbe wurde nun mit 50 ccm konc. Schwefelsäure im Einschmelzrohr 24 Stunden auf 220 ° erhitzt. Dabei wurde ein Teil zersetzt und ich erhielt eine geringe Menge (etwa 0,7 g) eines festen weissen Körpers, der in Natronlauge unlöslich war, und dadurch leicht von der unverändert gebliebenen Säure getrennt werden konnte. Derselbe zeigte die charakteristischen Eigenschaften des Paradichlorbenzols; er besass einen eigentümlichen Geruch, war leicht flüssig und schmolz bei ca. 52 °. Da nun p-Dichlorbenzol nur durch Zersetzung der 2,5 Dichlorbenzoësäure entstehen kann, so war die Anwesenheit dieser Säure hiermit festgestellt. Die bei diesem Versuch unverändert zurückerhaltenen 3,5 g Säure wurden auch durch weiteres Erhitzen mit Schwefelsäure auf 220 ° nicht angegriffen, bei höherer Temperatur (280—300 °) dagegen vollständig zersetzt, sodass dieselben auch nur aus 2,4 Dichlorbenzoësäure bestehen konnten.

Die Säuren aus Fraktion 18—30 hatten alle über 30 % Chlor; es musste also noch über die Hälfte derselben — es waren im Ganzen noch 10,5 g — Dichlorbenzoësäure sein. Ich löste die ganze Menge in 3 l Wasser von 100°. Nach dem Erkalten waren 6,2 g Säure mit 33,2 % Cl auskrystallisiert; dieser Chlorgehalt konnte von dem der in Lösung gebliebenen Menge nur wenig verschieden sein. Durch fortgesetztes Umkrystallisieren der freien Säure wäre ich also schwerlich zur Isolierung eines reinen Produktes gelangt.

Die ganze Säuremenge wurde daher wieder mit Barytwasser neutralisiert, die Lösung eingedampft, und das trockene Baryumsalz, 17 g, mit 250 ccm Alkohol längere Zeit geschüttelt. Dabei gingen 6,3 g Salz in Lösung, aus denen ich 3,8 g Säure mit 34,7 % Chlor erhielt. Diese Menge lieferte nach einmaligem Umkrystallisieren aus 1 l Wasser 2,3 g Säure mit 36,8 % Chlor und dem Schmelzpunkt 128°. Die Krystallisationslauge wurde mit Baryumhydroxyd neutralisiert, eingedampft, der Rückstand mit dem vom Alkohol nicht gelösten Baryumsalz vereinigt und abermals mit 250 ccm Alkohol geschüttelt. Aus dem dabei gelösten Salz erhielt ich 2,9 g Säure mit 34,8 % Chlor und aus dieser durch Umkrystallisieren in 1 l Wasser 1,4 g mit 36,9 % Cl und dem Schmelzpunkt 127°. Ein dritter alkoholischer Auszug lieferte noch 1,2 g Dichlorbenzoësäure, die ebenfalls den Schmelzpunkt 127° zeigte. Diese drei Dichlorbenzoesäuremengen wurden nun vereinigt und aus Wasser mehrfach umkrystallisiert. Dadurch stieg der Schmelzpunkt noch bis 131° und blieb das konstant.

Diese Säure stimmte also in ihrem Schmelzpunkte mit der 2,6 Dichlorbenzoesäure überein. Es war daher von Interesse, ihr Verhalten bei der Behandlung mit Alkohol und Salzsäure festzustellen. Ich löste also die mir noch zur Verfügung stehenden 3 g in 25 ccm Methylalkohol und leitete zunächst bei gewöhnlicher Temperatur mehrere Stunden trockenes Salzsäuregas in die Lösung, die ich dann, mit HCl gesättigt, noch zwei Tage stehen liess. Dann wurde der grösste Teil des Alkohols abgedampft, der Rückstand mit Sodalösung neutralisiert und wiederholt ausgeäthert. Das Ergebnis war, dass sich auch keine Spur eines Esters gebildet hatte; durch Fällen mit Salzsäure erhielt ich die 3 g Säure wieder. Ich wiederholte den Versuch, indem ich

das Salzsäuregas zehn Stunden lang in die am Rückflusskühler zum Sieden erhitzte Lösung einleitete. Der Erfolg war jedoch derselbe; damit war zur Genüge bewiesen, dass diese Säure mit Salzsäure und Alkohol überhaupt keinen Ester lieferte. Sie musste also entsprechend denjenigen zweifach substituierten Säuren gebaut sein, die nach V. Meyers Untersuchungen das gleiche Verhalten zeigen, d. h. beide Chloratome in Orthostellung zum Carboxyl enthalten, also in der Tat 2,6 Dichlorbenzoësäure sein.

Von den Säuren aus Fraktionen 18—30 waren noch 3,7 g mit 26,5 % Chlor übrig, deren Baryumsalze sich nicht in Alkohol gelöst hatten. Dieselben wurden mit den aus Fraktion 30—42 erhaltenen Säuren gemeinschaftlich in folgender Weise behandelt: da ich vermutete, dass in allen diesen Fraktionen neben unveränderter Orthosäure nur noch 2,6 Dichlorbenzoësäure enthalten sei, so löste ich die ganze Menge, 23 g, in 300 ccm absolutem Alkohol. In diese Lösung leitete ich 8 Stunden unter Erwärmen trockene gasförmige Salzsäure ein. Das Reaktionsprodukt bestand aus 16g Orthochlorbenzoësäure-Aethylester (Siedep. 238°) und 7,4 g Säure mit 35,5 % Cl. Durch Umkrystallisieren derselben aus ca. $1^1/_2$ l Wasser erhielt ich dann 5,6 g Dichlorbenzoësäure vom Schmelzpunkt 130°, also, wie ich erwartet hatte, reine 2,6 Dichlorbenzoësäure.

Von den 4 isomeren Dichlorbenzoësäuren, welche bei der Chlorierung der Orthochlorbenzoësäue entstehen könnten, habe ich also bei diesem Versuch nur 2 erhalten, und zwar aus 50 g Orthosäure 9,8 g 2,6 und 10 g 2,4 Dichlorbenzoësäure.

2. Versuch.

Da bei der Chlorierung der Benzoësäure ein Ueberschuss von 1 Mol. Cl eine vollständige Chlorierung zu Monochlorbenzoësäure zur Folge hatte, so wollte ich versuchen, ob es nicht möglich sei, auch die Orthosäure durch Anwendung von 2 Mol. Cl vollständig zu Dichlorbenzoësäure zu chlorieren.

Ich liess also 10.52 l Natriumhypochloritlösung, welche 54 g wirksames Chlor enthielten, auf 60 g Orthochlorbenzoësäure bei 40—50° einwirken. Die Reaktion dauerte etwa 8 Tage. Sobald alles Hypochlorit verschwunden war, wurde die Lösung neutralisiert, auf 3 l eingeengt und partiell gefällt.

1.	Fällung	15,7 g	Säure	mit	35.3 %	Chlor
2.	„	10,9 „	„	„	34,6 „	„
3.	„	4,6 „	„	„	34,7 „	„
4.	„	2,8 „	„	„	34,3 „	„
5.	„	2,1 „	„	„	33.9 „	„
6.	„	1,8 „	„	„	33,8 „	„
7. 8.	„ „	3,1 „	„	„	33,5 „	„

Zu den weiteren Fällungen wurde die Lösung auf 1250 ccm eingeengt.

9.	Fällung	1,7 g	Säure	mit	33,5 %	Chlor
10.	„	2.5 „	„	„	33,3 „	„
11. 12. 13.	„	3,6 „	„	„	32,9 „	„
14.	„	1,3 „	„	„	32,7 „	„
15.	„	1,1 „	„	„	32,8 „	„
16.	„	2,1 „	„	„	32,3 „	„
17.	„	0,9 „	„	„	32,6 „	„
18.	„	1,2 „	„	„	32,5 „	„

19. Fällung 0,7 g Säure mit
20. „ 1,8 „ „ „ } 32,3 % Chlor
21. „ 1,4 „ „ „
22. „ 1,9 „ „ „ 32,5 „ „
23. „ 8,6 „ „ „ 32,4 „ „

Die beabsichtigte vollständige Chlorierung war also nicht eingetreteu; aus obigen Zahlen berechnet sich die Menge der unveränderten Orthosäure zu 15,2 g.

Die erste Fällung krystallisierte ich aus 2 l Wasser um und erhielt 12,9 g Säure mit dem Schmelzpunkt 151—153 ° und einem Chlorgehalt von 36,9 %, also reine Dichlorbenzoësäure. (0,402 g verbrauchten, mit chlorfreiem Natriumhydroxyd verschmolzen, 42,4 ccm $^1/_{10}$ N. $AgNO_3$Lsg.)

Die zweite, dritte und vierte Fällung wurden vereinigt, mit Natronlauge neutralisiert und wieder partiell gefällt. Dadurch erhielt ich jedoch keine reine Dichlorbenzoësäure, sodass sich schliesslich die ganze Menge wieder mit Baryt neutralisierte und fraktioniert krystallisierte.

Lösung	Krystallisation	Freie Säure	Schmelzpunkt	Chlorgehalt
1. 225 ccm	3,8 g	3,1 g	152—157 °	
2. 160 „	2,9 „	2,0 „	153 °	37 %
3. 115 „	1,8 „	1,2 „	148 °	
4. 70 „	4,6 „	3,4 „	135—140 °	
5. 42 „	3,1 „	1,9 „	125–130 °	32 „
6. —	5,4 „	3,8 „	125—130 °	24 „

Die aus den ersten vier Fraktionen erhaltenen Säuren mit 37 % Chlor — im Ganzen 8,5 g — wurden mit den aus der ersten Fällung gewonnenen 12,9 g Dichlorbenzoësäure vereinigt und aus Wasser wiederholt umkrystallisiert. Dadurch erhielt ich schliesslich 16,8 g

Dichlorbenzoësäure mit dem konstanten Schmelzpunkt 158° (0,397 g verbrauchten 49,82 ccm $^1/_{10}$ N $AgNO_3$ Lsg.; der Chlorgehalt betrug also 36,97 % Cl.) Diese konnte durch ihr Verhalten beim Erhitzen mit Schwefelsäure auf 220° und 300° und durch den Krystallwassergehalt ihres Baryumsalzes in derselben Weise wie beim vorigen Versuch, als 2,4 Dichlorbenzoësäure charakterisiert werden. Aus den Krystallisationsmutterlaugen gewann ich 4,9 g Säure mit einem von 145—155° schwankenden Schmelzpunkt, welche sich beim Erwärmen mit H_2SO_4 auf 220° zum Teil unter Bildung von Paradichlorbenzol, bei 300° vollständig zersetzten, also offenbar aus einem Gemisch von 2,4—2,5 Dichlorbenzoësäure bestand.

Auch die Säuren der 5.—10. Fällung wurden vereinigt, mit Barytwasser neutralisiert und fraktioniert krystallisiert.

Lösung	Kryst.	Freie Säure	Chlorgehalt	Schmelzpunkt
1. 115 ccm	3,6 g	2,4 g	37 %	145°
2. 90 „	1,4 „	1,3 „	35,2 „	
3. 75 „	1,1 „			
4. 65 „	1,2 „	1,9 „	30 „	
5. 50 „	1,5 „			
6. 30 „	1,0 „	1,1 „	28 „	
7. 18 „	0,8 „			
8. —	3,8 „	2,4 „	28 „	125—130°

Ich habe nur die Säure aus der ersten Fraktion näher untersucht; wie es sich beim Erhitzen mit Schwefelsäure zeigte, bestand sie zum grössten Teil aus 2,5 Dichlorbenzoësäure. Die Säuren aus den Fraktionen 4—8 vereinigte ich mit den letzten 12 partiellen Fällungen.

Von der 11. Fällung ab zeigte sich keine Aenderung des Chlorgehalts mehr. Diese Säuren wurden nun

gemeinschaftlich der Behandlung mit Salzsäure-Gas und absolutem Alkohol unterworfen. Nach 10stündiger Einwirkung in der Wärme waren 13,8 g Säure mit 35 % Chlor unverestert geblieben. Dieselben wurden aus $1^1/_2$ l Wasser umkrystallisiert; dadurch erhielt ich 11,9 g reine Dichlorbenzoesäure mit dem Schmelzpunkt 130°, also 2,6 Dichlorbenzoesäure.

Diese beiden Versuche haben also ergeben, dass bei der Chlorierung der Orthochlorbenzoesäure in alkalischer Lösung hauptsächlich 2,4 und 2,6 Dichlorbenzoesäure entstehen, d. h. dass das zweite substituierende Chloratom hierbei vorzugsweise in Ortho- und Parastellung zur Carboxylgruppe tritt.

Analysen des Baryumsalzes der 2,4 Dichlorbenzoesäure $Ba(C_6H_3Cl_2CO_2) + 3^1/_2 H_2O$.

1. 2,291 g verloren bei 130° 0,256 g H_2O
   2,291 g lieferten 0,934 g $BaSO_4$.
2. 3,144 g verloren bei 130° 0,348 g H_2O
   3,144 g lieferten 1,25 g $BaSO_4$.
3. 2,594 g verloren bei 130° 0,29 g H_2O
   2,594 g lieferten 1,036 g $BaSO_4$.

Gefunden:		Berechnet:	
1. H_2O	— 11,14 %		
Ba	— 23,42 „		
2. H_2O	— 11,07 „		
Ba	— 23,39 „	H_2O	— 10,9 %
3. H_2O	— 11,2 „	Ba	— 23,58 „
Ba	— 23,46 „		

Versuche mit Meta- und Parachlorbenzoësäure.

Es war noch von Interesse festzustellen, wie weit Meta- und Parachlorbenzoësäure sich chlorieren lassen unter den Bedingungen, die den bisherigen Versuchen zu Grunde lagen.

Ich habe also mit diesen beiden Säuren folgende Chlorierungsversuche angestellt:

1. Bei Zimmertemperatur mit verdünnter und konzentrierter Natriumhypochloridlösung. In diesen Fällen dauerte es 6 bis 8 Wochen, bis die Lösungen auf Jodkalium nicht mehr einwirkten.

2. Bei Temperaturen von 40°, 60° und schliesslich auch 80° mit verdünnter Chlorkalklösung. Dabei wurden ebenfalls erhebliche Ueberschüsse an wirksamem Chlor angewendet, bis zu 4 Molekül Chlor auf 1 Molekül Säure.

Ich habe dann bei jedem Versuch zunächst die ausgefallene Säure abfiltriert, hierauf die Lösungen neutralisiert, eingeengt und vollständig gefällt. Die ausgeschiedene Säure wurde abfiltriert und das Filtrat und Waschwasser stets sorgfältig ausgeäthert.

Bei allen Versuchen mit Parasäure wog das gesamte Reaktionsprodukt genau soviel wie die angewendete Säuremenge, hatte einen Chlorgehalt von 22,4 % und schmolz durchweg bei 236°, bestand also einzig und allein aus unveränderter Säure.

Die Versuche mit Metasäure hatten im Wesentlichen denselben Erfolg. Bei 80° trat allerdings etwas Chlor substituierend ein; ich erhielt aus 15 g Metachlorbenzoësäure bei dieser Temperatur 15,8 g Säure mit 27-5 % Chlor; ein Versuch, die höher gechlorten Produkte zu isolieren, wurde der geringen Menge wegen unterlassen.

Das wesentlichste Ergebnis vorstehender Untersuchungen ist der Nachweis, dass Benzoësäure sich unter Anwendung von überschüssiger Chlorkalklösung bei gewöhnlicher Temperatur vollständig zu Monochlorbenzoësäure (und zwar in dem Verhältnis: 60 % Ortho-, 30 % Para- und 10 % Metasäure) chlorieren lässt, ohne dass Dichlorbenzoësäuren auftreten. Uebereinstimmend damit wurde festgestellt, dass die Monochlorbenzoësäuren der Chlorierung durch Hypochloritlösung sehr viel mehr widerstehen als Benzoësäure. Orthochlorbenzoësäure ist bei Temperaturen von 40—50° noch teilweise chlorierbar; von den vier Dichlorbenzoësäuren, welche hierbei entstehen können, habe ich sicher nur die 2,4 — und die 2,6 Säure herauszuarbeiten vermocht.

Vorstehende Untersuchungen wurden vom April 1902 bis zum Oktober 1903 im hiesigen chemischen Universitäts-Laboratorium ausgeführt. Am Schlusse derselben erfülle ich die angenehme Pflicht, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Geheimrat Professor Dr. Lossen und Herrn Professor Dr. H. Klinger, für ihre wohlwollende Unterstützung meinen ehrerbietigsten Dank auszusprechen.

Thesen.

I. Es ist Gomberg ebensowenig wie Nef gelungen, nachzuweisen, dass der Kohlenstoff kein konstant vierwertiges Element ist, sondern in gewissen Fällen auch drei- und zweiwertig sein kann.

II. Es ist nicht durch Tatsachen gerechtfertigt, Stickstoff mit Phosphor, Arsen und Antimon in eine natürliche Gruppe von Elementen zu stellen.

Lebenslauf.

Ich, **Leo Kob,** Sohn des Pfarrers Gustav Kob und seiner Gemahlin Elise, geb. Huebner, bin am 3. April 1879 zu Kraplau im Kreise Osterode (Ostpr.) geboren. Bis zu meinem dreizehnten Lebensjahre genoss ich häuslichen Unterricht; von 1892 ab besuchte ich das Gymnasium zu Bartenstein, welches ich Ostern 1898 mit dem Zeugnis der Reife verliess, um Chemie zu studieren. Während des grössten Teiles meiner Studienzeit war ich in Königsberg, im Sommersemester 1899 in München und im Wintersemester 1901/02 in Strassburg immatrikuliert. Meine Lehrer waren:

v. Baeyer, Blochmann, Fittig, Klinger, v. Lommel, Lossen, Meyer, Mügge, Müller, Pape.